PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-047598
(43)Date of publication of application : 20.02.1998

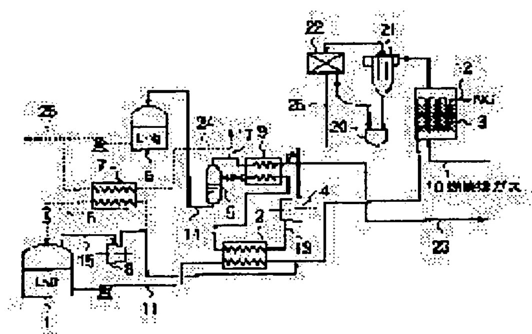
(51)Int.Cl. F17C 9/04
B01D 53/62
F17C 13/00

(21)Application number : 08-204833
(22)Date of filing : 02.08.1996

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(72)Inventor : MAKIHARA HIROSHI
MATSUBARA WATARU
IIJIMA MASAKI
FURUICHI HIROYUKI
OGAWA SATOSHI

(54) MANUFACTURE OF DRY ICE AND LIQUEFIED NITROGEN AND DEVICE THEREOF, AND RE-LIQUEFYING METHOD OF BOIL-OFF GAS AND DEVICE THEREOF

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a liquefied nitrogen efficiently by utilizing the temperature of LNG effectively by cooling a combustion exhaust gas by utilizing the temperature of a discharged LNG, producing a dry ice by the solidification of carbon dioxide gas contained in the combustion exhaust gas and separating it, and compressing and cooling a residual exhaust gas further.



SOLUTION: LNG 11 coming out from LNG storage 1 is heat exchanged with a compression gas 13 by a heat exchanger 2 and NG 12 is made by the heat exchange with a combustion exhaust gas 10 by a fluidized bed type heat exchanger 3. While, the combustion exhaust gas 10 is cooled to about −40 to −70° C by the heat exchange with NG gas 12 and the minute particle shape powder body of a dry ice is generated in the fluidized bed and this is separated from the residual exhaust gas by a cyclone 21 and stored in a dry ice storage 20. Then, the residual exhaust gas is supplied to a gas compressor 4 through a filter 22 to form a compression gas 13 and cooled by the heat exchange to LNG 11 by the heat exchanger 2 and further, after being heat exchanged to the low temperature gas 17 and cooled by the low temperature air heat exchanger 9, its one part is made to a liquefied nitrogen 14 by a adiabatic expansion device 5 and stored in a storage 6.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3664818
[Date of registration]	08.04.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

* NOTICES *

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] The manufacture approach of the dry ice characterized by compressing further, cooling the residual exhaust gas which cooled the combustion gas using the cold energy of expenditure liquefied natural gas, generated dry ice by solidifying the carbon dioxide gas contained in this combustion gas, dissociated, and separated dry ice, and manufacturing liquefaction nitrogen, and liquefaction nitrogen.
[Claim 2] The manufacture approach of the dry ice according to claim 1 characterized by a combustion gas being a combustion gas of liquefied natural gas or liquefied petroleum gas, and liquefaction nitrogen.
[Claim 3] Heat exchange of the expenditure liquefied natural gas is carried out to the combustion gas compressed by the heat exchanger for compressed-gas cooling after separating dry ice. Furthermore, carry out heat exchange to the combustion gas dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger, and it considers as natural gas. Carry out heat exchange to the liquefied natural gas which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and generate dry ice and it dissociates. The manufacture approach of the dry ice according to claim 1 or 2 characterized by carrying out adiabatic expansion further and manufacturing liquefaction nitrogen after compressing the residual exhaust gas which separated dry ice, carrying out heat exchange to the liquefied natural gas from a tank by said heat exchanger for compressed-gas cooling or carrying out heat exchange, and liquefaction nitrogen.
[Claim 4] The manufacture approach of the dry ice according to claim 3 characterized by separating the generated dry ice with a cyclone, and liquefaction nitrogen.
[Claim 5] A liquefied natural gas tank, the heat exchanger for compressed-gas cooling, a fluid bed mold heat exchanger, a cyclone, The liquefied natural gas which consisted of a dry ice tank, adiabatic-expansion equipment, a liquefaction nitrogen tank, and gas-compression equipment, and was paid out of the liquefied natural gas tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling Heat exchange is carried out to the combustion gas compressed after separating dry ice, and heat exchange is carried out to the combustion gas further dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger. Natural gas and nothing, Carry out heat exchange to the liquefied natural gas which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and dry ice is generated. A cyclone separates and the generated dry ice is stored in a dry ice tank. [whether heat exchange is further carried out to the liquefied natural gas from a liquefied natural gas tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling by compressing the residual exhaust gas which separated dry ice with gas-compression equipment, and] Or the manufacturing installation of the dry ice characterized by constituting and becoming so that adiabatic expansion may be carried out further, liquefaction nitrogen may be manufactured after carrying out heat exchange, and the obtained liquefaction nitrogen may be stored in a liquefaction nitrogen tank, and liquefaction nitrogen.
[Claim 6] The reliquefaction approach of the voile off-gas which cools a combustion gas using the cold energy of expenditure liquefied natural gas, carries out cooling solidification of the

carbon dioxide gas contained in this combustion gas, carries out compression cooling of the residual exhaust gas which generated dry ice, dissociated and separated dry ice further, and is characterized by manufacturing and storing liquefaction nitrogen and liquefying voile off-gas using this liquefaction nitrogen.
[Claim 7] The reliquefaction approach of the voile off-gas according to claim 6 characterized by manufacturing dry ice and liquefaction nitrogen at the demand time zone of liquefied natural gas, and liquefying voile off-gas at the non-demand time zone of liquefied natural gas.
[Claim 8] Heat exchange of the expenditure liquefied natural gas is carried out to the combustion gas compressed by the heat exchanger for compressed-gas cooling after separating dry ice. Furthermore, carry out heat exchange to the combustion gas dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger, and it considers as natural gas. Carry out heat exchange to the liquefied natural gas which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and generation separation of the dry ice is carried out. After compressing the residual exhaust gas which carried out generation separation of the dry ice, [whether heat exchange is carried out to the liquefied natural gas from a liquefied natural gas tank by said heat exchanger for compressed-gas cooling, and] Or the reliquefaction approach of the voile off-gas according to claim 6 or 7 which is made to carry out adiabatic expansion further after carrying out heat exchange, and is characterized by manufacturing and storing liquefaction nitrogen and liquefying voile off-gas using this liquefaction nitrogen.
[Claim 9] The reliquefaction approach of the voile off-gas according to claim 8 characterized by separating the generated dry ice with a cyclone.
[Claim 10] A liquefied natural gas tank, the heat exchanger for compressed-gas cooling, a fluid bed mold heat exchanger, a cyclone, The liquefied natural gas which consisted of a dry ice tank, adiabatic-expansion equipment, a liquefaction nitrogen tank, gas-compression equipment, a voile off-gas compression equipment, and a heat exchanger for voile off-gas liquefaction, and was paid out of the liquefied natural gas tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling Heat exchange is carried out to the combustion gas compressed after separating dry ice, and heat exchange is carried out to the combustion gas further dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger. Natural gas and nothing, Carry out heat exchange to the liquefied natural gas which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and dry ice is generated. A cyclone separates and the generated dry ice is stored in a dry ice tank. [whether heat exchange is further carried out to the liquefied natural gas from a liquefied natural gas tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling by compressing the residual exhaust gas which separated dry ice with gas-compression equipment, and] Or after carrying out heat exchange, carry out adiabatic expansion further and manufacture liquefaction nitrogen, and the obtained liquefaction nitrogen is stored in a liquefaction nitrogen tank. Reliquefaction equipment of the voile off-gas characterized by constituting and becoming so that heat exchange may be carried out to said liquefaction nitrogen and it may liquefy by the heat exchanger for voile off-gas liquefaction, after compressing voile off-gas with a voile off-gas compression equipment.

[Translation done.]

* NOTICES *

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Field of the Invention] This invention evaporates liquefied natural gas (LNG and abbreviated name), and relates to the approach of setting to LNG voile off-gas (gas which LNG evaporates and is accumulated in the upper part of an LNG tank: BOG and abbreviated name), and carrying out a reliquefaction to the method of manufacturing dry ice and liquefaction nitrogen using the cold energy at the time of supplying as natural gas (NG and abbreviated name), and its equipment list using the cold energy of this liquefaction nitrogen, at the time of un-supplying [of NG], and its equipment.
[0002]
[Description of the Prior Art] LNG is stored in a heat insulation tank, at the time of NG supply, is evaporated and pressurized and is paid out as a thermal power station plant or NG for town gas. Since the approach of carrying out [the approach] heat exchange, usually carrying out heating evaporation in seawater, and setting to NG was taken, LNG paid out at the time of the need of NG had having discarded in seawater, without using effectively the cold energy which LNG holds, and the problem of low Atsumi water having been generated and affecting an environment.
[0003] Moreover, although heat insulation of the LNG tank is carried out, a part of LNG always evaporates with the heat from the outside, or a part evaporates in connection with precooling of piping or a device at the time of expenditure of LNG, and the acceptance from a transport ship in unsteady, and BOG occurs. The steady yield of BOG is about 0.001 - 0.1%/hr to a quantity to be stored. Thus, the effective approach about the art of BOG always generated all day and night was searched for.
[0004] Here, the result of having reviewed the conventional technique of a BOG reliquefaction approach from a viewpoint of returning LNG obtained by carrying out the reliquefaction of the BOG to an LNG tank is shown below.
[0005] (a) About the thing using the liquefaction cycle by the combination of compression, cooling, and expansion, the approach by the closed-loop cycle to which the approach the approach of using the BOG itself as a working medium uses ammonia for JP,57-65792,A as a medium refrigerant uses nitrogen as a working medium at JP,2-157583,A is indicated by JP,50-22771,A.
[0006] (b) About what carries out cool storage of the LNG cold energy to the high day ranges of a ** gas load, and carries out the reliquefaction of the BOG to the night of low loading using cool storage, hydrocarbons, such as an isopentane and an isobutane, are used for JP,60-98300,A as a refrigerant, the approach of carrying out cool storage using the sensible heat and the latent heat uses alcohols and its water solution for JP,2-157583,A as a refrigerant, and the approach of carrying out cool storage using the sensible heat and the latent heat is indicated.
[0007] (c) It is related with what uses LNG cold energy for the LNG evaporation actuation at the time of ** gas, and coincidence, and carries out the reliquefaction of the BOG, and BOG which cooled, liquefied after compressing BOG and was liquefied is paid out to JP,4-370499,A, the approach of mixing with LNG and carrying out ** gas constitutes a BOG liquefaction cycle in JP,62-147197,A, and the approach of flowing back Liquefaction BOG to a tank is indicated.

[0008] (d) About the approach of making a reliquefaction easy by addition of the high-boiling point component to BOG, the approach the approach of adding the hydrocarbon of carbon numbers 2-4 recycles the heavy component of BOG in a reliquefaction vessel at JP,3-41518,A for the nitrogen concentration reduction in BOG is indicated by JP,2-240499,A after heating BOG.
[0009] In the above-mentioned art, although mode of processing of (a) cannot apply a liquefaction cycle to BOG, and it cannot be based on a time zone but it can work, it is not the deployment process of LNG cold energy.
[0010] Although the reliquefaction of BOG is possible for it also in at night when ** gas stops or decreases sharply since mode of processing of (b) carries out cool storage of the LNG cold energy, and reduction of the power expense of BOG liquefaction is enabled since LNG cold energy is used, there is a problem that a cool storage tub becomes large, from on the cool storage property of a refrigerant.
[0011] Although it is possible for a BOG reliquefaction only at the time of LNG expenditure since cool storage of the mode of processing of (c) is not carried out, there is a problem that a BOG reliquefaction is not made in at night when BOG processing poses a problem most.
[0012] Although a BOG reliquefaction is possible only for the time of LNG expenditure since mode of processing of (d) gets the dew-point of BOG at the time of a BOG reliquefaction, and cool storage is not passed and carried out to the supplementary means which adds heavy hydrocarbon and makes the reliquefaction of BOG easy, there is a problem that a BOG reliquefaction is not made in at night when BOG processing poses a problem most.
[0013] As mentioned above, among the arts of BOG proposed from the former, a desirable approach (is JP,60-98300,A etc.), when the refrigerant or the cold reserving material is cooled using the cold energy generated in the case of evaporation at the time of expenditure of LNG and the amount of need decreased or stops. [the method (b) which carries out the reliquefaction of the BOG using the cold energy of the cooled refrigerant or a cold reserving material, and is returned to an LNG tank, and] However, it is as having already stated that this approach also has the problem that it is necessary to enlarge a cool storage tub in the actual condition. In addition, it is common knowledge that air is liquefied and rectified, using cold energy in to mix NG to pay out as a circumference technique concerning a BOG reliquefaction, and to use ****, liquefaction nitrogen, liquefied oxygen, and a liquefaction argon are produced jointly, or a carbon dioxide is cooled, and a liquefaction carbon dioxide and dry ice can be produced jointly.
[0014] What was described above is shown below collectively. The amount of LNG paid out as a thermal power station plant or NG for town gas is sharply changed according to a time zone or a season. On the other hand, BOG is always regularly generated again in unsteady including day and night at the time of the LNG acceptance to an LNG tank, storage, and expenditure of NG. At the time of day ranges with many amounts which LNG pays out, it can process by compressing BOG, mixing directly to expenditure LNG, consuming to it, or mixing indirectly, carrying out a reliquefaction, and returning to an LNG tank. However, expenditure of LNG, such as night and early morning, is stabilized in BOG to which a throughput is irregularly changed reduction or when there is nothing, and it can process, and it is the compact which can use LNG cold energy effectively, and the further establishment of an energy-saving type BOG processing technique is desired.
[0015]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the approach of liquefying efficiently BOG to which using the cold energy of LNG effectively and an yield are changed, and the equipment for it, without producing the above-mentioned problem.
[0016]
[Means for Solving the Problem] this invention persons use the latent heat of vaporization and/or the sensible heat as a result of examining the circumference technique of LNG processing wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, until LNG evaporates and it is set to NG of the temperature near an outside temperature as cold energy. The carbon dioxide gas and nitrogen which are contained in various kinds of combustion gases can be cooled, and dry ice and liquefaction nitrogen can be manufactured. Furthermore,

the liquefaction nitrogen which carried out in this way and was manufactured is stored, and it came to complete a header and this invention for the ability of a configuration to do a very efficient process by carrying out the reliquefaction of the BOG to the non-demand time zone of LNG using this.
[0017] That is, this invention contains the following (1) thru/or the mode of (10).
(1) The manufacture approach of the dry ice characterized by compressing further, cooling the residual exhaust gas which cooled the combustion gas using the cold energy of expenditure LNG, generated dry ice by solidifying the carbon dioxide gas contained in this combustion gas, dissociated, and separated dry ice, and manufacturing liquefaction nitrogen, and liquefaction nitrogen.
(2) The above characterized by a combustion gas being a combustion gas of LNG or LPG (1) The manufacture approach of dry ice and liquefaction nitrogen.
[0018] (3) Carry out heat exchange of expenditure LNG to the combustion gas compressed by the heat exchanger for compressed-gas cooling after separating dry ice. Furthermore, carry out heat exchange to the combustion gas dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger, and it is referred to as NG. Carry out heat exchange to LNG which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and generate dry ice and it dissociates. The above (1) characterized by carrying out adiabatic expansion further and manufacturing liquefaction nitrogen after compressing the residual exhaust gas which separated dry ice, carrying out heat exchange to LNG from a tank by said heat exchanger for compressed-gas cooling or carrying out heat exchange or the dry ice of (2), and the manufacture approach of liquefaction nitrogen.
(4) The above characterized by separating the generated dry ice with a cyclone (4) The manufacture approach of dry ice and liquefaction nitrogen.
[0019] LNG which consisted of an LNG tank, the heat exchanger for compressed-gas cooling, a fluid bed mold heat exchanger, a cyclone, a dry ice tank, adiabatic-expansion equipment, a liquefaction nitrogen tank, and gas-compression equipment, and was paid out of the LNG tank (5) By the heat exchanger for compressed-gas cooling Heat exchange is carried out to the combustion gas compressed after separating dry ice, and heat exchange is carried out to the combustion gas further dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger. NG and nothing, Carry out heat exchange to LNG which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and dry ice is generated. A cyclone separates and the generated dry ice is stored in a dry ice tank. [whether heat exchange is further carried out to LNG from an LNG tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling by compressing the residual exhaust gas which separated dry ice with gas-compression equipment, and] Or the manufacturing installation of the dry ice characterized by constituting and becoming so that adiabatic expansion may be carried out further, liquefaction nitrogen may be manufactured after carrying out heat exchange, and the obtained liquefaction nitrogen may be stored in a liquefaction nitrogen tank, and liquefaction nitrogen.
[0020] (6) The reliquefaction approach of BOG which cools a combustion gas using the cold energy of expenditure LNG, carries out cooling solidification of the carbon dioxide gas contained in this combustion gas, carries out compression cooling of the residual exhaust gas which generated dry ice, dissociated and separated dry ice further, and is characterized by manufacturing and storing liquefaction nitrogen and liquefying BOG using this liquefaction nitrogen.
(7) The above characterized by manufacturing dry ice and liquefaction nitrogen at the demand time zone of LNG, and liquefying BOG at the non-demand time zone of LNG (6) The reliquefaction approach of BOG.
[0021] (8) Carry out heat exchange of expenditure LNG to the combustion gas compressed by the heat exchanger for compressed-gas cooling after separating dry ice. Furthermore, carry out heat exchange to the combustion gas dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger, and it is referred to as NG. Carry out heat exchange to LNG which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other

hand by said fluid bed mold heat exchanger, and generation separation of the dry ice is carried out. After compressing the residual exhaust gas which carried out generation separation of the dry ice, [whether heat exchange is carried out to LNG from an LNG tank by said heat exchanger for compressed-gas cooling, and] Or the above which is made to carry out adiabatic expansion further after carrying out heat exchange, and is characterized by manufacturing and storing liquefaction nitrogen and liquefying BOG using this liquefaction nitrogen (6) Or (7) The reliquefaction approach of BOG.
(9) The above characterized by separating the generated dry ice with a cyclone (8) The reliquefaction approach of BOG.
[0022] (10) An LNG tank, the heat exchanger for compressed-gas cooling, a fluid bed mold heat exchanger, LNG which consisted of a cyclone, a dry ice tank, adiabatic-expansion equipment, a liquefaction nitrogen tank, gas-compression equipment, a BOG compression equipment, and a heat exchanger for BOG liquefaction, and was paid out of the LNG tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling Heat exchange is carried out to the combustion gas compressed after separating dry ice, and heat exchange is carried out to the combustion gas further dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger. NG and nothing, Carry out heat exchange to LNG which evaporated the dehumidified combustion gas in part through said heat exchanger for compressed-gas cooling on the other hand by said fluid bed mold heat exchanger, and dry ice is generated. The residual exhaust gas which separated the generated dry ice with the cyclone and separated dry ice is compressed with gas-compression equipment. Furthermore, [whether heat exchange is carried out to LNG from an LNG tank by the heat exchanger for compressed-gas cooling and] Or after carrying out heat exchange, carry out adiabatic expansion further and manufacture liquefaction nitrogen, and the obtained liquefaction nitrogen is stored in a liquefaction nitrogen tank. Reliquefaction equipment of BOG characterized by constituting and becoming so that heat exchange may be carried out to said liquefaction nitrogen and it may liquefy by the heat exchanger for BOG liquefaction, after compressing BOG with a BOG compression equipment.
[0023]
[Embodiment of the Invention] Evaporation temperature [in / LNG consists of saturated hydrocarbon of the carbon numbers 1-5 which usually use methane as a principal component, although a presentation changes a little with places of production, in the bottom of ordinary pressure thru/or application of pressure, it is cooled by -150 thru/or -170 degrees C, and it is liquefied and stored, and / ordinary pressure] is [about]. -It is 161 degrees C. Therefore, the dry ice, liquefaction air, or liquefaction nitrogen which has much need in a cooling agent etc. can be manufactured as cold energy using the latent heat of vaporization and/or the sensible heat until LNG evaporates and it is set to NG of an outside temperature. Furthermore, the liquefaction air or liquefaction nitrogen manufactured by this approach can be stored, and the reliquefaction of the BOG can be carried out using this at the time of the need.
[0024] Since liquefaction nitrogen can be managed with a facility small [since the amount of heat and chilliness storage per unit weight is comparatively large] although stored, it is desirable. That is, similarly the liquefaction nitrogen of the saturation state under 1 atmospheric pressure holds 103.0kcal [per weight of 1kg] cold energy as compared with the nitrogen of the shape of a 25-degree C gas under 1 atmospheric pressure.
[0025] Liquefaction temperature [in / BOG stops at the upper part in an LNG tank by ordinary pressure mostly, the temperature is -100 thru/or -160 degrees C, and a main component is methane, and / ordinary pressure] is [about]. -It is 161 degrees C and the liquefaction temperature in the condition of having compressed 30kg/cm2 into G is about 145 degrees C.
[0026] In this invention, the amount out of which a non-demand time zone pays the period when, as for a demand time zone, LNG pays out LNG paid out of an LNG heat insulation tank as NG to a thermal power station plant and town gas to the above-mentioned application to the above-mentioned application decreases substantially, or expenditure LNG means the period which is 0. Following [for example,], demand time zones are day ranges and non-demand time zones are halt periods, such as a night, early morning, or thermal power station plant.
[0027] Although BOG is paid out as NG to a thermal power station plant and town gas at a need

term Since it generates at an almost fixed rate with outside heat at a non-need term, and a lot of BOG(s) are comparatively generated in a short time in connection with precooling, such as a tank wall, piping, and a device, at the time of the LNG acceptance from a transport ship etc. and it stops at the upper part in an LNG tank It is necessary to carry out the reliquefaction of the BOG by the possession cold energy of liquefaction nitrogen according to the above-mentioned generating rate. It is not necessary to worry about the pressure buildup by the containment in an LNG tank of BOG in this invention.

[0028] In this invention, the target combustion gases are combustion gases, such as LNG, LPG, petroleum, coal, and dust, and are combustion gases of LNG and LPG preferably. For example, manufacture of dry ice and liquefaction nitrogen can be performed using the cold energy of LNG at the time of using and paying out the combustion gas of paid-out NG, and the reliquefaction of BOG can be performed using the liquefaction nitrogen manufactured further.

[0029] This invention is explained to a detail taking the case of the case where a combustion gas is [following] a combustion gas of LNG. The components of a combustion gas are mainly a carbon dioxide, nitrogen, and moisture, and a small amount of oxygen and the nitrogen oxides of a minute amount are contained. Therefore, if moisture is mainly removed from the above-mentioned combustion gas, even if it will emit nitrogen after becoming suitable as a raw material of dry ice and liquefaction nitrogen and carrying out the reliquefaction of the BOG with liquefaction nitrogen to atmospheric air, since origin is a combustion gas, there is little economical loss and an environmental protection top is also satisfactory [loss]. Moreover, these gas is incombustibility, and even when equipment should be damaged, there is little risk of mixing with LNG or BOG and disaster occurring.

[0030] The combustion gas for liquefaction uses what removed the moisture in a combustion gas beforehand after carrying out defecation processing of dust collection, filtration, etc. as occasion demands. For example, heat exchange can be carried out to NG after the fluid bed mold heat exchanger passage in this invention, and the moisture in a combustion gas can be removed beforehand.

[0031] LNG paid out of an LNG tank at the time of the need of NG carries out heat exchange to compressed gas (nitrogen) by the heat exchanger for compressed-gas cooling, carries out heat exchange to the combustion gas further dehumidified by the fluid bed mold heat exchanger, turns into NG, and is paid out as NG to a thermal power station plant and town gas.

[0032] The lower part of a fluid bed mold heat exchanger is supplied, and heat exchange is carried out to the interflow object of LNG and NG, it is cooled, and the dehumidified combustion gas generates dry ice. A fluid bed mold heat exchanger consists of a heat exchange pipe or a panel prepared into the container which forms the fluid bed in the interior, and the container, LNG and/or NG (usually interflow object) flow as a cooling agent on a heat exchange pipe or a panel, and the medium for the fluid beds is added to the space which forms the fluid bed.

[0033] As a medium for the fluid beds, silica sand, metal particles, the particle made from pottery, and other particles can be used, and, as for the configuration, the shape of a globular shape, corniform, and hollow, tubular, an annular object, etc. are mentioned. Although it is cooled by the cooling pipe with which floating circulation of the inside of the fluid bed is carried out with the combustion gas with which a fluid bed medium particle goes up the inside of the fluid bed when a particle is used as a medium for the fluid beds, and LNG or NG circulates inside, the carbon dioxide in a combustion gas serves as dry ice on a particle, and it solidifies and being adhered, the dry ice on a particle separates by particles collision friction under floating, and it falls, and it becomes dry ice of fine particles, and is conveyed by the air current.

[0034] Even if it carries out floating circulation of the inside of the fluid bed with the combustion gas which goes up within the fluid bed and dry ice adheres, the path and specific gravity of a particle are selected so that the operating condition which can fully flow may be suited. Although based also on the configuration of the fluid bed, and magnitude, the linear velocity of a combustion gas is 0.1 - 1.0 m/sec preferably 0.05 to 5 m/sec. Therefore, as a suitable example of the medium particle for the fluid beds, it is also the specific gravity 2, such as silica sand and metal particles, thru/or that [about ten], and, as for particle diameter, a thing (10 micrometers thru/or 1mm) is mentioned. As a configuration of a particle, the thing of a globular shape,

corniform, the shape of hollow, and the shape of a non-fixed form like sand is suitable.

[0035] A medium particle cools a combustion gas, in addition to making dry ice generate, grinds the dry ice formed on a particle and the cooling pipe of a fluid bed mold heat exchanger, and a fluid bed wall surface as fine particles, or has the work which it fails to scratch.

[0036] In order to separate the particle which the dry ice deposited on the medium particle for the fluid beds crushed and produced in order to make the fluid bed circulate through the medium particle for the fluid beds, eliminators, such as a cyclone, can be formed in the upper part or the upper section of the fluid bed. Even if it uses these eliminators, the medium particle for the fluid beds and the particle of the dry ice to generate dissociate easily because of a specific gravity difference etc.

[0037] The particle (fine particles) of the dry ice powder which remains to exhaust gas further and is accompanied although it is carried away from the fluid bed upper part with the residual exhaust gas which makes nitrogen a subject in the above-mentioned linear velocity since the dry ice generated within the fluid bed is powdery snow-like, relative bulk density is 0.2-0.8 and particle size is 5-50 micrometers, the cyclone for dry ice separation is supplied and dry ice [a great portion of] particle is removed from emission here is separated by filters, such as a bag filter. As a filter for dry ice particle separation, a bag filter is suitable. Here, the dry ice particle which remains in above-mentioned exhaust gas accumulates the gas-compression inside of a plane and in piping, and there is in the need of removing a dry ice particle to extent which causes neither lock out nor revolution imbalance. As a filter, construction material and structure are selected in consideration of low warm temperature contraction and the blinding prevention by dry ice adhesion.

[0038] furthermore, the lower part of a cyclone and a tapir -- a powder collector is formed in the lower part of filters, such as a filter, and dry ice fine particles are collected. It is this dry ice powder bed 30-40kg/cm2 By pressurizing extent, they are a consistency 1600 - 1700 kg/m3. It can consider as a dry ice Plastic solid.

[0039] Most components of the remaining exhaust gas (residual exhaust gas) which separated dry ice are 20-40kg/cm2 in order to be nitrogen and to liquefy this. It compresses. Compression of residual exhaust gas (nitrogen) may be performed by repeating compression multistage [, such as 2-4 etc. steps,] and cooling. After collecting for cooling the cold energy which NG after passing the heat exchanger for compressed-gas cooling holds and cooling residual exhaust gas (nitrogen) beforehand, in order to liquefy residual exhaust gas further, the cold energy of LNG is used.

[0040] Deep freeze of the compressed nitrogen (residual exhaust gas) is carried out to -100--160 degree C by LNG by the heat exchanger for compressed gas. If the nitrogen by which deep freeze was compressed and carried out is required, by the deep freeze gas heat exchanger, heat exchange can be carried out further, it can be liquefied, and also it is cooled by adiabatic expansion and the amount of [non-liquefied] deep freeze gas is [a part] liquefiable. It dissociates with a gas and liquefaction nitrogen is stored in a liquefaction nitrogen tank, and since it is cooled, after carrying out heat exchange by the above-mentioned deep freeze gas heat exchanger (for example, after a gas is recycled by the preceding paragraph of said gas-compression machine etc. or is used for clearance of the moisture in a combustion gas), it is emitted to atmospheric air.

[0041] In addition, an expansion turbine is installed between a compressor and a liquefaction nitrogen tank, and some compression nitrogen is supplied to an expansion turbine, reversible expansion is carried out, it cools, the nitrogen newly introduced by the turbine driven under the power collected from compression nitrogen is compressed further, and you may make it supply the nitrogen for un-liquefying [which expanded on the other hand and was cooled] to a deep-freeze gas heat exchanger etc. as deep-freeze nitrogen recycled.

[0042] Moreover, the method using the simpleest Joule-Thomson effect is sufficient as the manufacturing method of liquefaction nitrogen, and the liquefaction approach of the nitrogen which cools compressed nitrogen using the cold energy of LNG itself is [Linde process] still better also by these improving methods also in a Claude process.

[0043] BOG generated with an LNG tank at the time of the non-need of NG is 5-30kg/cm2 by

the BOG compressor. It compresses, and it is a heat exchanger for BOG liquefaction, and heat exchange is carried out to the liquefaction nitrogen manufactured and stored using the cold energy of LNG at the time of the need of NG, a reliquefaction is carried out to LNG, and it is stored in an LNG tank as a reliquefaction BOG. Liquefaction nitrogen is used for liquefaction of BOG, or is stored as surplus liquefaction nitrogen and used for another application. When used for liquefaction of BOG, it is used for cooling of BOG by the heat exchanger for BOG liquefaction, and the nitrogen evaporated and produced is emitted to atmospheric air as exhaust gas. In addition, BOG generated at the time of the need of NG is 5-30kg/cm2 by the BOG compressor. After compressing, it can **, if it is mixed and used for expenditure LNG.
[0044] A deep freeze gas heat exchanger is used by the heat exchanger for compressed-gas cooling, a fluid bed mold heat exchanger, the heat exchanger for BOG liquefaction, and the need in this invention. As these heat exchangers, when conventional shell and a conventional tube mold have a small temperature gradient, things, such as a plate fin mold, can be used.
[0045] Drawing 1 is a flow plan which shows one embodiment of this invention. In drawing 1 , as for the broken line at the time of NG need, a continuous line shows the flow of the time of NG non-need. As an example of this invention, by drawing 1 , dry ice and liquefaction nitrogen are manufactured and stored in below using the cold energy of expenditure LNG, and how to carry out the reliquefaction of the BOG is explained to it. LNG is stored in the LNG tank 1 (the thing of the magnitude of capacity two to 100,000k1 is used in the actual condition) at ordinary pressure and about -161 degrees C, and BOG has stopped at the upper part of LNG at -100--160 degree C according to ordinary pressure thru/or the 0.2 kg/cm2 G grade of a little application of pressure. The amount of expenditure of LNG is for example, 100 t/hr at the time of day-ranges NG need, and is 10-50kg/cm2 by the pump. Pressurizing and paying out, the amount of expenditure at the time of NG non-need is 10t [0-]/hr at night. The yields of BOG are always an average of 7 t/hr.
[0046] Heat exchange is carried out to compressed-gas [gas by which residual exhaust gas (nitrogen) was compressed] 13 by the heat exchanger 2 for compressed-gas cooling, heat exchange is further carried out to the combustion gas 10 after dehumidification by the fluid bed mold heat exchanger 3, it is set to NG12, and LNG11 which came out of the LNG tank 1 at the time of the need of NG is 30-80kg/cm2 a thermal power station plant and for town gas. It pays out as pressurized NG.
[0047] the combustion gas 10 removed in moisture with the dehumidifier (not shown) on the other hand -- the above-mentioned fluid bed mold heat exchanger 3 -- a cooling pipe and a fluid bed particle -- minding -- NG and heat exchange -- carrying out -- about -- it is cooled by -40--70 degree C and the particle-like fine particles of dry ice are produced in the fluid bed, and it is accompanied to residual exhaust gas, dissociates with a fluid bed particle, and is conveyed to a cyclone 21. It dissociates with residual exhaust gas in a cyclone, and the particle-like fine particles of the dry ice supplied to the cyclone are stored in the dry ice tank 20. Since the residual exhaust gas which passed the cyclone accompanies a little dry ice particle, after it removes a dry ice particle with a filter 22 further, it is supplied to the gas-compression machine 4 as residual exhaust gas 26. In addition, after separating the minute amount gas of oxygen and others adsorption, desorption actuation, etc. at a desirable process by the conventional approach if needed, you may make it send to compression / liquefaction process, when the minute amount gas of oxygen gas and others is contained in residual exhaust gas 26.
[0048] Residual exhaust gas 26 (nitrogen) is 20-40kg/cm2 by the gas-compression machine 4. It is pressurized. Become compressed gas 13 and pay out by the heat exchanger 2 for compressed-gas cooling, and carry out heat exchange to LNG11, and it is cooled. After carrying out heat exchange to deep freeze gas 17 and being cooled by the deep freeze air heat exchanger 9, a part serves as liquefaction nitrogen 14 with adiabatic-expansion equipment 5. After being stored in the liquefaction nitrogen tank 6, and a part's serving as deep freeze gas 17 and carrying out heat exchange to compressed gas 13 by the deep freeze gas heat exchanger 9, Although it was recycled by the preceding paragraph of a gas-compression machine etc. or not being illustrated, after being used for clearance of the moisture in a combustion gas with a dehumidifier through the fluid bed mold heat exchanger 3 depending on the need, it is emitted to atmospheric

air as exhausted nitrogen gas 23.
[0049] At the time of the non-need of NG, BOG15 is compressed into 5-30kg/cm2 by the BOG compressor 8, it carries out heat exchange to liquefaction nitrogen by the heat exchanger 7 for BOG liquefaction, and a reliquefaction is carried out to LNG, and it is stored in the LNG tank 1 as a reliquefaction BOG16. Liquefaction nitrogen is evaporated by the heat exchanger 7 for BOG liquefaction, and is emitted to atmospheric air as exhausted nitrogen gas 24, or is used for another application as surplus liquefaction nitrogen 25.
[0050]
[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.
(Example 1) In the equipment shown in drawing 1 , LNG is stored in the LNG tank 1 at ordinary pressure and -161 degrees C. At the time of day-ranges need, the amount of expenditure of LNG is 100t/hr, is pressurized by 30kg/cm2 G with a pump, and is paid out, and the amount of expenditure at the time of non-need is 0 t/hr at night. LNG paid out at the time of the need of NG should carry out heat exchange to compressed gas 13 by the heat exchanger 2 for compressed-gas cooling, should carry out heat exchange to the combustion gas 10 after dehumidification by the fluid bed mold heat exchanger 3 further, and should pass a dehumidifier (not shown) -- it was set to NG12 and paid out thermal power station plants.
[0051] on the other hand, be discharged from an LNG combustion facility and combustion-gas 39 t/hr containing 71% of nitrogen, 9% of carbon dioxides, 3% of oxygen, 17% of moisture, and NOx 120ppm should pass a dehumidifier (not shown) -- the fluid bed mold heat exchanger 3 was supplied so that it might become the combustion gas 10 dehumidified by the moisture of about 10 ppm or less and the void-tower lifting linear velocity of the gas in the fluid bed might serve as 0.25 m/sec. The fluid bed mold heat exchanger 3 is filled up with silica sand with a mean particle diameter of 180 micrometers. Heat exchange is carried out to LNG by the fluid bed mold heat exchanger 3, and exhaust gas 10 is [about]. -It was cooled by 140 degrees C and the particle fine particles of dry ice were generated. The particle-like fine particles of the obtained dry ice were about 5-50 micrometers in particle size, it was conveyed to the cyclone 21 by residual exhaust gas 26, and was separated by the cyclone, and were brought together in the powder collecting machine of the cyclone lower part, and were stored in the dry ice tank 20. After the residual exhaust gas which accompanies the dry ice particle of a minute amount separated the dry ice particle with the filter 22 (here bag filter), residual exhaust gas 26 was supplied to the compressor 4. The amount of the dry ice which the separated dry ice particle fine particles were stored in the dry ice tank 20 with the dry ice separated with the cyclone 21, and was obtained was 5.5 t/hr.
[0052] Residual exhaust gas 26 after separating dry ice repeats compression cooling with three steps of gas-compression machines 4, and is -45 degrees C and 31kg/cm2. After having become compressed gas 13, being the heat exchanger 2 for compressed-gas cooling, carrying out heat exchange to expenditure LNG11 and carrying out heat exchange by the deep freeze gas heat exchanger 9 further, the part became liquefaction nitrogen 18.5 t/hr with adiabatic-expansion equipment 5, and it was stored in the liquefaction nitrogen tank 6. After carrying out heat exchange of the remaining deep freeze gas 17 which carried out adiabatic expansion by the deep freeze gas heat exchanger 9, the part was recycled by the preceding paragraph of the gas-compression machine 4, and with precooling of the combustion gas which flows into the fluid bed mold heat exchanger 3, further, after others were used as a heat sink of dehumidification, they were emitted to atmospheric air.
[0053] (Example 2) In the equipment shown in drawing 1 , LNG is stored in the LNG tank 1 at ordinary pressure and -161 degrees C, and BOG has stopped at the upper part of LNG at ordinary pressure and -160 degrees C. At the time of day-ranges need, the amount of expenditure of LNG is 100t/hr, is pressurized by 30kg/cm2 G with a pump, and is paid out, and the amount of expenditure at the time of non-need is 0 t/hr at night. The yields of BOG are an average of 7 t/hr.
[0054] The liquefaction nitrogen manufactured in the example 1 was used, and the reliquefaction of the BOG was carried out to LNG at the time of NG non-need at night. BOG15 generated in an

average of 7 t/hr at the time of NG non-need is 11kg/cm2 by the BOG compressor 8. It was compressed and heat exchange was carried out to liquefaction nitrogen 15 t/hr by the heat exchanger 7 for BOG liquefaction, mostly, the reliquefaction of the whole quantity was carried out and it was stored in the LNG tank 1. In addition, a presentation, the boiling point, and the dew-point of LNG used in the examples 1 and 2 are as in a table 1.
[0055]
[A table 1]

表 1 LNGの組成

組成	CH_4	89.71 vol%
	N_2	0.193 vol%
	C_2H_6	6.81 vol%
	C_3H_8	2.51 vol%
	$i-C_4H_{10}$	0.389 vol%
	$n-C_4H_{10}$	0.388 vol%
	$i-C_5H_{12}$	0.00 vol%
沸点	at 40kg/cm²G	−81.3 ℃
露点	at 30kg/cm²G	−35.6 ℃
	at 40kg/cm²G	−33.0 ℃

[0056] Moreover, 30kg/cm2 (or condensation curve) of vaporization curves of the nitrogen in G was indicated to be G to drawing 2 the pressure of 30kg/cm2 G, the vaporization curve (or condensation curve) of LNG [in / 40kg/cm2 / G], and the pressure of 20kg/cm2. Since the temperature of LNG is in a low temperature side rather than the liquefaction temperature of the nitrogen gas under application of pressure, drawing 2 shows that the operating condition which can liquefy BOG by the cold energy of liquefaction nitrogen exists in that the operating condition which nitrogen gas (principal component of a combustion gas) can liquefy by the cold energy of LNG exists clearly by the heat exchange between LNG (or NG) and nitrogen (or liquefaction nitrogen), and reverse.
[0057]
[Effect of the Invention] By this invention, dry ice and liquefaction nitrogen were able to be manufactured from LNG or an LPG combustion gas using the cold energy of expenditure LNG of LNG. Moreover, although the amount of expenditure of LNG had a big difference in the time of non-need with the time of need at night, using the above-mentioned liquefaction nitrogen, it was able to carry out the whole-quantity reliquefaction of the BOG generated at night at the time of the non-need of LNG mostly, and was able to return it to the LNG tank daytime.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] The process flow sheet in which one embodiment of this invention is shown.
[Drawing 2] Drawing showing LNG and the temperature pair enthalpy curve of nitrogen.
[Description of Notations]
1. LNG Tank Heat Exchanger for 2. Compressed-Gas Cooling 3. Fluid Bed Mold Heat Exchanger
4. Gas-Compression Machine 5. Adiabatic-Expansion Equipment 6. Liquefaction Nitrogen Tank
7. Heat Exchanger for BOG Liquefaction 8.BOG Compressor 9. Deep Freeze Gas Heat Exchanger
10. After [Dehumidification] Combustion-Gas 11. Expenditure LNG 12.NG
13. Compressed Gas 14. Liquefaction Nitrogen 15.BOG 16. Reliquefaction BOG
17. Deep Freeze Gas 20. Dry Ice Tank 21. Cyclone
22. Filter 23. Exhausted Nitrogen Gas (a Part for Un-Condensing)
24. Exhausted Nitrogen Gas (after BOG Cooling) 25. Surplus Liquefaction Nitrogen (a Part for Multiple-purpose Utilization)
26. Residual Exhaust Gas after Removing Moisture and Carbon Dioxide Gas

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平10－47598

(43)公開日　平成10年(1998)２月20日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｆ１７Ｃ　9/04			Ｆ１７Ｃ　9/04		
Ｂ０１Ｄ　53/62			13/00	３０２Ａ	
Ｆ１７Ｃ　13/00	３０２		Ｂ０１Ｄ　53/34	１３５Ｚ	

審査請求　未請求　請求項の数10　ＯＬ　（全９頁）

(21)出願番号　特願平８－204833

(22)出願日　平成８年(1996)８月２日

(71)出願人　000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目５番１号

(72)発明者　牧原　洋
広島県広島市西区観音新町四丁目６番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者　松原　亘
広島県広島市西区観音新町四丁目６番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者　飯島　正樹
東京都千代田区丸の内二丁目５番１号　三菱重工業株式会社内

(74)代理人　弁理士　内田　明　（外２名）

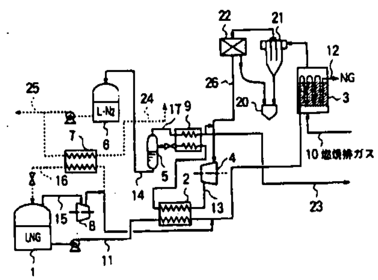
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ドライアイス、液化窒素の製造方法及びその装置並びにボイルオフガスの再液化方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】　ＬＮＧの冷熱を有効に利用すること及び発生量が変動するＢＯＧを効率よく液化することができる方法及びそのための装置を提供すること。

【解決手段】　払い出し液化天然ガスの冷熱を利用して燃焼排ガスを冷却し、該燃焼排ガスに含有される炭酸ガスを固化することによりドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを更に圧縮、冷却して液化窒素を製造することを特徴とするドライアイス及び液化窒素の製造方法並びに得られた液化窒素を用いてボイルオフガスを液化することを特徴とするボイルオフガスの再液化方法並びにこれらの方法で使用される装置。



【特許請求の範囲】

【請求項１】　払い出し液化天然ガスの冷熱を利用して燃焼排ガスを冷却し、該燃焼排ガスに含有される炭酸ガスを固化することによりドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを更に圧縮、冷却して液化窒素を製造することを特徴とするドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【請求項２】　燃焼排ガスが液化天然ガス又は液化石油ガスの燃焼排ガスであることを特徴とする請求項１記載のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【請求項３】　払い出し液化天然ガスを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換して天然ガスとし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化した液化天然ガスと熱交換してドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを圧縮した後、前記圧縮ガス冷却用熱交換器で貯槽からの液化天然ガスと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造することを特徴とする請求項１又は２記載のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【請求項４】　生成したドライアイスをサイクロンにより分離することを特徴とする請求項３記載のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【請求項５】　液化天然ガス貯槽、圧縮ガス冷却用熱交換器、流動層型熱交換器、サイクロン、ドライアイス貯槽、断熱膨張装置、液化窒素貯槽、ガス圧縮装置からなり、液化天然ガス貯槽から払い出した液化天然ガスを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換して天然ガスとなし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化した液化天然ガスと熱交換してドライアイスを生成し、生成したドライアイスをサイクロンにより分離してドライアイス貯槽に貯蔵し、ドライアイスを分離した残排ガスをガス圧縮装置により圧縮し、更に圧縮ガス冷却用熱交換器で液化天然ガス貯槽からの液化天然ガスと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造し、得られた液化窒素を液化窒素貯槽に貯蔵するように構成してなることを特徴とするドライアイス及び液化窒素の製造装置。

【請求項６】　払い出し液化天然ガスの冷熱を利用して燃焼排ガスを冷却し、該燃焼排ガスに含有される炭酸ガスを冷却固化してドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを更に圧縮冷却して液化窒素を製造して貯蔵し、該液化窒素を用いてボイルオフガスを液化することを特徴とするボイルオフガスの再液化方法。

【請求項７】　液化天然ガスの需要期間にドライアイス及び液化窒素を製造し、液化天然ガスの非需要期間にボイルオフガスの液化を行うことを特徴とする請求項６記載のボイルオフガスの再液化方法。

【請求項８】　払い出し液化天然ガスを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換して天然ガスとし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化した液化天然ガスと熱交換してドライアイスを生成分離し、ドライアイスを生成分離した残排ガスを圧縮した後、前記圧縮ガス冷却用熱交換器で液化天然ガス貯槽からの液化天然ガスと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて、液化窒素を製造して貯蔵し、該液化窒素を用いてボイルオフガスを液化することを特徴とする請求項６又は７記載のボイルオフガスの再液化方法。

【請求項９】　生成したドライアイスをサイクロンにより分離することを特徴とする請求項８記載のボイルオフガスの再液化方法。

【請求項１０】　液化天然ガス貯槽、圧縮ガス冷却用熱交換器、流動層型熱交換器、サイクロン、ドライアイス貯槽、断熱膨張装置、液化窒素貯槽、ガス圧縮装置、ボイルオフガス圧縮装置、ボイルオフガス液化用熱交換器からなり、液化天然ガス貯槽から払い出した液化天然ガスを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換して天然ガスとなし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化した液化天然ガスと熱交換してドライアイスを生成し、生成したドライアイスをサイクロンにより分離してドライアイス貯槽に貯蔵し、ドライアイスを分離した残排ガスをガス圧縮装置により圧縮し、更に圧縮ガス冷却用熱交換器で液化天然ガス貯槽からの液化天然ガスと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造し、得られた液化窒素を液化窒素貯槽に貯蔵し、ボイルオフガスをボイルオフガス圧縮装置により圧縮したのちボイルオフガス液化用熱交換器で前記液化窒素と熱交換して液化するように構成してなることを特徴とするボイルオフガスの再液化装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は液化天然ガス（ＬＮＧと略称）を気化し、天然ガス（ＮＧと略称）として供給する際の冷熱を利用してドライアイス、液化窒素を製造する方法及びその装置並びに該液化窒素の冷熱を利用してＮＧの非供給時にボイルオフガス（ＬＮＧが気化してＬＮＧ貯槽の上部に蓄積されるガス：ＢＯＧと略称）をＬＮＧとして再液化する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ＬＮＧは保冷タンクに貯蔵され、ＮＧ供給時には気化、加圧されて火力発電プラントや都市ガス用ＮＧとして払い出される。ＮＧの需要時に払い出されるＬＮＧは通常海水で熱交換して加熱気化しＮＧとする方法が採られているため、ＬＮＧが保有している冷熱を有効利用することもなく海水に廃棄していることと、低温海水が発生し環境に影響を与えるという問題があった。

【0003】また、ＬＮＧタンクは保冷されているが、外部からの熱により常時ＬＮＧの一部が気化したり、非定常的にはＬＮＧの払い出し時や輸送船からの受け入れ時に配管や機器の予冷にともなって一部が気化したりしてＢＯＧが発生する。定常的なＢＯＧの発生量は貯蔵量に対して約０．００１～０．１％／ｈｒである。このように、昼夜を問わず常時発生するＢＯＧの処理方法について有効な方法が求められていた。

【0004】ここでは、ＢＯＧを再液化して得られるＬＮＧをＬＮＧタンクに戻すという観点からＢＯＧ再液化処理法の従来技術をレビューした結果を以下に示す。

【0005】（ａ）圧縮、冷却、膨張の組合せによる液化サイクルを利用したものに関しては、特開昭５０－２２７７１号公報にはＢＯＧ自体を作動媒体として使用する方法が、特開昭５７－６５７９２号公報にはアンモニアを中間冷媒として使用する方法が、特開平２－１５７５８３号公報には窒素を作動媒体とする閉ループサイクルによる方法が開示されている。

【0006】（ｂ）送ガス負荷の高い昼間にＬＮＧ冷熱を蓄冷し、低負荷の夜間に蓄冷を利用してＢＯＧを再液化するものに関しては、特開昭６０－９８３００号公報にはイソペンタン、イソブタンなどの炭化水素を冷媒として使用し、その顕熱、潜熱を利用して蓄冷する方法が、特開平２－１５７５８３号公報にはアルコール類及びその水溶液を冷媒として使用し、その顕熱、潜熱を利用して蓄冷する方法が開示されている。

【0007】（ｃ）送ガス時のＬＮＧ気化操作と同時にＬＮＧ冷熱を利用しＢＯＧを再液化するものに関しては、特開平４－３７０４９９号公報にはＢＯＧを圧縮後冷却、液化し、液化したＢＯＧを払い出しＬＮＧと混合し送ガスする方法が、特開昭６２－１４７１９７号公報にはＢＯＧ液化サイクルを構成し、液化ＢＯＧを貯槽に還流する方法が開示されている。

【0008】（ｄ）ＢＯＧへの高沸点成分の添加により再液化を容易にする方法に関しては、特開平２－２４０４９９号公報にはＢＯＧを加熱後、炭素数２～４の炭化水素を添加する方法が、特開平３－４１５１８号公報にはＢＯＧ中の窒素濃度低減のためにＢＯＧの重質成分を再液化器にリサイクルする方法が開示されている。

【0009】上記処理方法において、（ａ）の処理方式はＢＯＧに液化サイクルを適用するもので、時間帯によらず稼働可能であるが、ＬＮＧ冷熱の有効利用プロセスとはなっていない。

【0010】（ｂ）の処理方式はＬＮＧ冷熱を蓄冷するので送ガスの途絶又は激減する夜間においてもＢＯＧの再液化が可能であり、ＬＮＧ冷熱を利用するのでＢＯＧ液化の動力費の低減を可能にしているが、蓄冷剤の蓄冷特性上から蓄冷槽が大きくなるという問題がある。

【0011】（ｃ）の処理方式は蓄冷しないことから、ＬＮＧ払い出し時のみＢＯＧ再液化が可能であるが、ＢＯＧ処理が最も問題となる夜間にはＢＯＧ再液化ができないという問題がある。

【0012】（ｄ）の処理方式はＢＯＧ再液化時のＢＯＧの露点を上げるため、重質炭化水素を添加してＢＯＧの再液化を容易にする補助的手段にすぎず、蓄冷しないことからＬＮＧ払い出し時のみＢＯＧ再液化が可能であるが、ＢＯＧ処理が最も問題となる夜間にはＢＯＧ再液化ができないという問題がある。

【0013】上述のように、従来から提案されているＢＯＧの処理方法のうち、好ましい方法は、払い出し時にＬＮＧの気化の際に発生する冷熱を利用して冷媒又は蓄冷材を冷却しておき、需要量が減少又は停止した時に、冷却した冷媒又は蓄冷材の冷熱を利用してＢＯＧを再液化してＬＮＧタンクに戻す方式（ｂ）（特開昭６０－９８３００号公報など）である。しかし、この方法も現状では蓄冷槽を大きくする必要があるという問題があることは既に述べたとおりである。この他、ＢＯＧ再液化に係わる周辺技術として、払い出されるＮＧに混ぜて利用したり、あるいは冷熱を利用して空気を液化し、精留して液化窒素、液化酸素、液化アルゴンを併産したり、二酸化炭素を冷却して液化二酸化炭素やドライアイスを併産できることは周知である。

【0014】以上述べたことをまとめて以下に示す。火力発電プラントや都市ガス用ＮＧとして払い出されるＬＮＧの量は時間帯や季節により大きく変動する。一方、ＢＯＧはＬＮＧタンクへのＬＮＧ受け入れ時や貯蔵時やＮＧの払い出し時において、非定常的にまた定常的に昼夜を含め常時発生している。ＬＮＧの払い出される量が多い昼間時には、ＢＯＧを圧縮して、払い出しＬＮＧに直接混合して消費するか、間接的に混合して再液化してＬＮＧタンクに戻すことで処理が可能である。しかし、夜間や早朝などＬＮＧの払い出しが減少ないしは無い場合には、処理量が不定期に変動するＢＯＧを安定して処理できて、ＬＮＧ冷熱を有効利用できるコンパクトで、かつ省エネルギタイプのＢＯＧ処理技術のさらなる確立が望まれている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記の問題を生ずることなく、ＬＮＧの冷熱を有効に利用すること及び発生量が変動するＢＯＧを効率よく液化することができる方法及びそのための装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべくＬＮＧ処理の周辺技術について鋭意検討した結果、ＬＮＧが気化し外温に近い温度のＮＧとなるまでの蒸発潜熱及び／又は顕熱を冷熱として利用して、各種の燃焼排ガスに含有される炭酸ガス及び窒素を冷却して、ドライアイス及び液化窒素を製造することができ、更にこのようにして製造した液化窒素を貯蔵し、これを使用してＬＮＧの非需要期間にＢＯＧを再液化することにより極めて効率的なプロセスが構成ができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち本発明は次の（１）ないし（１０）の態様を含むものである。

（１）払い出しＬＮＧの冷熱を利用して燃焼排ガスを冷却し、該燃焼排ガスに含有される炭酸ガスを固化することによりドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを更に圧縮、冷却して液化窒素を製造することを特徴とするドライアイス及び液化窒素の製造方法。

（２）燃焼排ガスがＬＮＧ又はＬＰＧの燃焼排ガスであることを特徴とする前記(1) のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【0018】（３）払い出しＬＮＧを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換してＮＧとし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化したＬＮＧと熱交換してドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを圧縮した後、前記圧縮ガス冷却用熱交換器で貯槽からのＬＮＧと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造することを特徴とする前記(1) 又は(2)のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

（４）生成したドライアイスをサイクロンにより分離することを特徴とする前記(4) のドライアイス及び液化窒素の製造方法。

【0019】（５）ＬＮＧ貯槽、圧縮ガス冷却用熱交換器、流動層型熱交換器、サイクロン、ドライアイス貯槽、断熱膨張装置、液化窒素貯槽、ガス圧縮装置からなり、ＬＮＧ貯槽から払い出したＬＮＧを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換してＮＧとなし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化したＬＮＧと熱交換してドライアイスを生成し、生成したドライアイスをサイクロンにより分離してドライアイス貯槽に貯蔵し、ドライアイスを分離した残排ガスをガス圧縮装置により圧縮し、更に圧縮ガス冷却用熱交換器でＬＮＧ貯槽からのＬＮＧと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造し、得られた液化窒素を液化窒素貯槽に貯蔵するように構成してなることを特徴とするドライアイス及び液化窒素の製造装置。

【0020】（６）払い出しＬＮＧの冷熱を利用して燃焼排ガスを冷却し、該燃焼排ガスに含有される炭酸ガスを冷却固化してドライアイスを生成して分離し、ドライアイスを分離した残排ガスを更に圧縮冷却して液化窒素を製造して貯蔵し、該液化窒素を用いてＢＯＧを液化することを特徴とするＢＯＧの再液化方法。

（７）ＬＮＧの需要期間にドライアイス及び液化窒素を製造し、ＬＮＧの非需要期間にＢＯＧの液化を行うことを特徴とする前記(6) のＢＯＧの再液化方法。

【0021】（８）払い出しＬＮＧを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換してＮＧとし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化したＬＮＧと熱交換してドライアイスを生成分離し、ドライアイスを生成分離した残排ガスを圧縮した後、前記圧縮ガス冷却用熱交換器でＬＮＧ貯槽からのＬＮＧと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて、液化窒素を製造して貯蔵し、該液化窒素を用いてＢＯＧを液化することを特徴とする前記(6) 又は(7) のＢＯＧの再液化方法。

（９）生成したドライアイスをサイクロンにより分離することを特徴とする前記(8) のＢＯＧの再液化方法。

【0022】（１０）ＬＮＧ貯槽、圧縮ガス冷却用熱交換器、流動層型熱交換器、サイクロン、ドライアイス貯槽、断熱膨張装置、液化窒素貯槽、ガス圧縮装置、ＢＯＧ圧縮装置、ＢＯＧ液化用熱交換器からなり、ＬＮＧ貯槽から払い出したＬＮＧを圧縮ガス冷却用熱交換器で、ドライアイスを分離したのち圧縮された燃焼排ガスと熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換してＮＧとなし、一方、除湿された燃焼排ガスを前記流動層型熱交換器で前記圧縮ガス冷却用熱交換器を通して一部気化したＬＮＧと熱交換してドライアイスを生成し、生成したドライアイスをサイクロンにより分離し、ドライアイスを分離した残排ガスをガス圧縮装置により圧縮し、更に圧縮ガス冷却用熱交換器でＬＮＧ貯槽からのＬＮＧと熱交換するか、又は熱交換したのち更に断熱膨張させて液化窒素を製造し、得られた液化窒素を液化窒素貯槽に貯蔵し、ＢＯＧをＢＯＧ圧縮装置により圧縮したのちＢＯＧ液化用熱交換器で前記液化窒素と熱交換して液化するように構成してなることを特徴とするＢＯＧの再液化装置。

【0023】

【発明の実施の形態】ＬＮＧは、産地によって組成が若干異なるが、通常、メタンを主成分とする炭素数１～５

の飽和炭化水素からなり、常圧ないし加圧下に、－150ないし－170℃に冷却されて液化し貯蔵されており、常圧における気化温度は約－161℃である。したがって、LNGが気化し外温のNGとなるまでの蒸発潜熱及び／又は顕熱を冷熱として利用して、冷却剤等に多くの需要があるドライアイス、液化空気あるいは液化窒素を製造することができる。更にこの方法により製造した液化空気又は液化窒素を貯蔵し、必要時にこれを使用してBOGを再液化することができる。

【0024】液化窒素は単位重量あたりの蓄冷熱量が比較的大きいので、貯蔵するのに小さな設備で済むので好ましい。すなわち、1気圧下の飽和状態の液化窒素は、同じく1気圧下の25℃の気体状の窒素に比較して、重量1kgあたり103．0kcalの冷熱を保有する。

【0025】BOGはLNG貯槽内の上部にほぼ常圧で留まり、その温度は－100ないし－160℃であり、主たる成分はメタンであり、常圧における液化温度は約－161℃であり30kg／cm² Gに圧縮した状態の液化温度は約145℃である。

【0026】本発明において、払い出しLNGとはLNG保冷貯槽から火力発電プラントや都市ガス用にNGとして払い出されるLNGを、需要期間とはLNGが上記用途に払い出される期間を、非需要期間とは上記用途に払い出される量が大幅に減少するか又は0である期間を意味する。したがって、例えば、需要期間とは昼間であり、非需要期間とは夜間又は早朝あるいは火力発電プラント等の停止期間である。

【0027】BOGは需要期には火力発電プラントや都市ガス用にNGとして払い出されるが、非需要期には外熱によりほぼ一定の速度で発生し、また輸送船等からのLNG受け入れ時には貯槽壁、配管、機器等の予冷に伴い、比較的短時間内に多量のBOGを発生して、LNG貯槽内の上部に留まるので、上記発生速度に合わせてBOGを液化窒素の保有冷熱により再液化する必要がある。本発明ではBOGのLNG貯槽内封じ込めによる圧力上昇を心配する必要はない。

【0028】本発明で対象とする燃焼排ガスはLNG、LPG、石油類、石炭、ゴミ等の燃焼排ガスであり、好ましくは、LNG、LPGの燃焼排ガスである。例えば、払い出されたNGの燃焼排ガスを使用し、払い出す際のLNGの冷熱を利用してドライアイス及び液化窒素の製造を行うことができ、更に製造した液化窒素を用いてBOGの再液化を行うことができる。

【0029】以下燃焼排ガスがLNGの燃焼排ガスである場合を例にとって本発明を詳細に説明する。燃焼排ガスの成分は主として二酸化炭素、窒素及び水分であり、少量の酸素や、微量の窒素酸化物が含まれている。したがって、上記燃焼排ガスから主に水分を除去すればドライアイス及び液化窒素の原料として適当なものとなり、BOGを液化窒素により再液化した後の窒素を大気に放出しても、元は燃焼排ガスであるから経済的な損失は少なく、かつ、環境保全上も問題ない。また、これらのガスは不燃性であり、装置が万一破損した時でもLNGやBOGと混合して災害が発生する危険は少ない。

【0030】液化用の燃焼排ガスは必要により集塵、濾過等の清浄化処理をした上で燃焼排ガス中の水分を予め除去したものを使用する。例えば、本発明における流動層型熱交換器通過後のNGと熱交換し、燃焼排ガス中の水分を予め除去することができる。

【0031】NGの需要時に、LNG貯槽から払い出されるLNGは、圧縮ガス冷却用熱交換器で圧縮ガス（窒素）と熱交換し、更に流動層型熱交換器で除湿された燃焼排ガスと熱交換してNGとなり、火力発電プラントや都市ガス用にNGとして払い出される。

【0032】除湿された燃焼排ガスは流動層型熱交換器の下部に供給され、LNGとNGの混合流体と熱交換して冷却されドライアイスを生成する。流動層型熱交換器は内部に流動層を形成する容器と、容器の中に設けられた熱交換パイプ又はパネル等からなり、熱交換パイプ又はパネルにはLNG及び／又はNG（通常は混合流体）が冷却剤として流れ、流動層を形成する空間には流動層用媒体が加えられている。

【0033】流動層用媒体としては珪砂、金属粒子、陶磁器製粒子、その他の粒子が使用でき、その形状は球状、角状、中空状、管状、環状物などが挙げられる。流動層用媒体として粒子が使用される場合には、流動層媒体粒子は流動層内を上昇する燃焼排ガスにより流動層内を流動循環し、内部にLNGもしくはNGが流通する冷却管により冷却され、粒子上に燃焼排ガス中の二酸化炭素がドライアイスとなって凝固し付着するが、流動中の粒子間衝突摩擦により粒子上のドライアイスは剥がれ落ちて、粉体のドライアイスとなり、気流に搬送される。

【0034】粒子の径及び比重は、流動層内で上昇する燃焼排ガスにより流動層内を流動循環しドライアイスが付着しても充分に流動できるような操作条件に合うように選定される。流動層の形状、大きさにもよるが燃焼排ガスの線速度は0．05～5m／sec、好ましくは、0．1～1．0m／secである。したがって、流動層用媒体粒子の好適な例としては珪砂、金属粒子等の比重2ないし10程度のもであり、また粒子径は10μmないし1mmのものが挙げられる。粒子の形状としては球状、角状、中空状あるいは砂のような無定型状のものが好適である。

【0035】媒体粒子は燃焼排ガスを冷却し、ドライアイスを生成させるのに加えて、粒子上及び流動層型熱交換器の冷却管及び流動層壁面上に形成されたドライアイスを粉体として粉砕したり、掻き落とす働きがある。

【0036】流動層の上部又は上流部には、流動層用媒体粒子を流動層に循環させるために、又は流動層用媒体粒子上に堆積したドライアイスが破砕して生じた微粒子

を分離するためにサイクロン等の分離器を設けることができる。これらの分離器を用いても、流動層用媒体粒子と、生成するドライアイスの微粒子とは比重差等のために容易に分離される。

【0037】流動層内で生成するドライアイスは粉雪状であり、嵩比重が0．2～0．8であり、粒径が5～50μmであるので、上記線速度では、窒素を主体とする残排ガスにより流動層上部から運び去られ、ドライアイス分離用サイクロンに供給され、ここで大部分のドライアイス微粒子は排ガス流から除去されるが、更に排ガスに残留して同伴するドライアイス粉の微粒子（粉体）はバグフィルタ等のフィルタにより分離される。ドライアイス微粒子分離用フィルタとしては、バグフィルタが適当である。ここでは上述の排ガス中に残留するドライアイス微粒子が、ガス圧縮機内及び配管内に堆積して、閉塞や回転アンバランスを引き起こさない程度までドライアイス微粒子を除去する必要がある。フィルタとしては、低温熱収縮、ドライアイス付着による目詰まり防止を考慮して材質と構造を選定する。

【0038】さらに、サイクロンの下部及びバクフィルタ等のフィルタの下部には集粉装置が設けられ、ドライアイス粉体が回収される。このドライアイス粉体層を30～40kg／cm² 程度に加圧することにより、密度1600～1700kg／m³ のドライアイス成形体とすることができる。

【0039】ドライアイスを分離した残りの排ガス（残排ガス）の成分はほとんど窒素であり、これを液化するために20～40kg／cm² に圧縮する。残排ガス（窒素）の圧縮は2～4段等の多段の圧縮、冷却を繰り返して行ってもよい。冷却には圧縮ガス冷却用熱交換器を通過後のNGが保有する冷熱を回収して残排ガス（窒素）を予冷した上、さらに残排ガスを液化するためにLNGの冷熱を使用する。

【0040】圧縮された窒素（残排ガス）は、圧縮ガス用熱交換器でLNGにより－100～－160℃に深冷される。圧縮され、深冷された窒素は、必要であれば深冷ガス熱交換器で更に熱交換して液化することができるし、また更に未液化の深冷ガス分は断熱膨張により冷却されて一部が液化できる。液化窒素は気体と分離され、液化窒素貯槽に貯蔵され、気体は冷却されているので上記深冷ガス熱交換器で熱交換した後、例えば、前記ガス圧縮機の前段等にリサイクルされたり、又は燃焼排ガス中の水分の除去に使用された後大気に放出される。

【0041】なお、圧縮機と液化窒素貯槽との間に膨張タービンを設置し、圧縮窒素の一部を膨張タービンに供給して可逆膨張させて冷却し、圧縮窒素から回収した動力で駆動されるタービンにより新規に導入される窒素をさらに圧縮し、一方膨張して冷却した未液化分の窒素を、リサイクルされる深冷窒素として深冷ガス熱交換器等に供給するようにしてもよい。

【0042】また、液化窒素の製造法は、最もシンプルなジュール・トムソン効果を利用する方式でもよいし、圧縮した窒素をLNGの冷熱を利用して冷却する窒素の液化方法自体は、リンデ法によっても、クロード法によってもさらにはこれらの改良法によってもよい。

【0043】NGの非需要時にLNG貯槽で発生するBOGはBOG圧縮機により5～30kg／cm² に圧縮し、BOG液化用熱交換器で、NGの需要時にLNGの冷熱を利用して製造して貯蔵されている液化窒素と熱交換しLNGに再液化され、再液化BOGとしてLNG貯槽に貯蔵される。液化窒素はBOGの液化に使用されるか又は余剰液化窒素として貯蔵され、別の用途のために使用される。BOGの液化に使用される場合には、BOG液化用熱交換器でBOGの冷却に使用されて気化して生じた窒素は排ガスとして大気に放出される。なお、NGの需要時に発生するBOGはBOG圧縮機により5～30kg／cm² に圧縮した後、払出しLNGに混合して使用するとができる。

【0044】本発明では、圧縮ガス冷却用熱交換器、流動層型熱交換器、BOG液化用熱交換器及び必要により深冷ガス熱交換器が使用される。これらの熱交換器としては、従来のシェルアンドチューブ型が、温度差が小さいときにはプレートフィン型等のものが使用できる。

【0045】図1は本発明の1実施態様を示すフローシートである。図1において実線はNG需要時の、破線はNG非需要時の流れを示す。以下に本発明の一例として図1により、払い出しLNGの冷熱を利用してドライアイス及び液化窒素を製造し、貯蔵し、BOGを再液化する方法を説明する。LNG貯槽1（容量2～10万kl の規模のものが現状では使用されている）には、LNGが常圧、－161℃程度で貯蔵されており、LNGの上部にはBOGが常圧ないしやや加圧の0．2kg／cm² G程度で、－100～－160℃で留まっている。LNGの払い出し量は昼間NG需要時に例えば、100t／hrで、ポンプにより10～50kg／cm² に加圧されて払い出され、夜間NG非需要時の払い出し量は0～10t／hrである。BOGの発生量は常時平均7t／hrである。

【0046】NGの需要時に、LNG貯槽1を出たLNG11は、圧縮ガス冷却用熱交換器2で圧縮ガス〔残排ガス（窒素）の圧縮されたガス〕13と熱交換し、更に流動層型熱交換器3で除湿後の燃焼排ガス10と熱交換してNG12となり、火力発電プラントや都市ガス用に30～80kg／cm² に加圧されたNGとして払い出される。

【0047】一方、除湿器（図示せず）で水分を除去された燃焼排ガス10は上記流動層型熱交換器3で冷却パイプ、流動層粒子を介してNGと熱交換し約－40～－70℃に冷却され、流動層中でドライアイスの微粒子状粉体を生じ、残排ガスに同伴されて流動層粒子と分離さ

れ、サイクロン２１に輸送される。サイクロンに供給されたドライアイスの微粒子状粉体はサイクロン中で残排ガスと分離されドライアイス貯槽２０に貯蔵される。サイクロンを通過した残排ガスは、少量のドライアイス微粒子を同伴するので、さらにフィルタ２２によりドライアイス微粒子を除去した後、残排ガス２６としてガス圧縮機４に供給される。なお残排ガス２６に酸素ガスその他の微量ガスが含まれる場合には、必要に応じて従来の方法により好ましい工程で、酸素その他の微量ガスを吸着、脱着操作等により分離した後圧縮・液化工程に送るようにしてもよい。

【００４８】残排ガス２６（窒素）はガス圧縮機４により２０～４０ｋｇ／ｃｍ^2 に加圧され、圧縮ガス１３になり、圧縮ガス冷却用熱交換器２で払い出しＬＮＧ１１と熱交換して冷却され、深冷空気熱交換器９で深冷ガス１７と熱交換して冷却された後、断熱膨張装置５により一部は液化窒素１４となり、液化窒素貯槽６に貯蔵され、一部は深冷ガス１７となり、深冷ガス熱交換器９で圧縮ガス１３と熱交換した後、ガス圧縮機の前段等にリサイクルされたり、又は図示していないが流動層型熱交換器３を経て、必要によっては除湿器により燃焼排ガス中の水分の除去に使用された後、排窒素ガス２３として大気に放出される。

【００４９】ＮＧの非需要時に、ＢＯＧ１５はＢＯＧ圧縮機８により５～３０ｋｇ／ｃｍ^{2}に圧縮され、ＢＯＧ液化用熱交換器７で液化窒素と熱交換しＬＮＧに再液化され、再液化ＢＯＧ１６としてＬＮＧ貯槽１に貯蔵される。液化窒素はＢＯＧ液化用熱交換器７で気化し排窒素ガス２４として大気に放出されるか、余剰液化窒素２５として別の用途のために利用される。

【００５０】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例１）図１に示す装置において、ＬＮＧ貯槽１には、ＬＮＧが常圧、－１６１℃で貯蔵されている。ＬＮＧの払い出し量は昼間需要時に１００ｔ／ｈｒで、ポンプにより３０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇに加圧されて払い出され、夜間非需要時の払い出し量は０ｔ／ｈｒである。ＮＧの需要時に、払い出されるＬＮＧは、圧縮ガス冷却用熱交換器２で圧縮ガス１３と熱交換し、更に流動層型熱交換器３で除湿後の燃焼排ガス１０と熱交換し、除湿器（図示せず）を経てＮＧ１２となり、火力発電プラント用に払い出された。

【００５１】一方、ＬＮＧ燃焼設備から排出され、窒素７１％、二酸化炭素９％、酸素３％、水分１７％およびＮＯｘ １２０ｐｐｍを含む燃焼排ガス３９ｔ／ｈｒは、除湿器（図示せず）を経て水分約１０ｐｐｍ以下に除湿された燃焼排ガス１０となり、流動層内ガスの空塔上昇線速度が０．２５ｍ／ｓｅｃとなるように流動層型熱交換器３に供給された。流動層型熱交換器３には、平均粒径１８０μｍの硅砂が充填されている。排ガス１０は流動層型熱交換器３でＬＮＧと熱交換し約－１４０℃に冷却され、ドライアイスの微粒子粉体を生成した。得られたドライアイスの微粒子状粉体は粒径約５～５０μｍであり、残排ガス２６によりサイクロン２１に輸送され、サイクロンで分離され、サイクロン下部の集粉器に集められ、ドライアイス貯槽２０に貯蔵された。微量のドライアイス微粒子を同伴する残排ガスはフィルタ２２（ここではバグフィルタ）により、ドライアイス微粒子を分離した後、残排ガス２６は圧縮機４に供給された。分離されたドライアイス微粒子粉体はサイクロン２１で分離されたドライアイスとともにドライアイス貯槽２０に貯蔵され、得られたドライアイスの量は５．５ｔ／ｈｒであった。

【００５２】ドライアイスを分離した後の残排ガス２６は、３段のガス圧縮機４により圧縮冷却を繰り返し、－４５℃、３１ｋｇ／ｃｍ^2 の圧縮ガス１３になり、圧縮ガス冷却用熱交換器２で、払い出しＬＮＧ１１と熱交換し、さらに深冷ガス熱交換器９で熱交換した後、断熱膨張装置５により一部は液化窒素１８．５ｔ／ｈｒとなり、液化窒素タンク６に貯蔵された。断熱膨張した残りの深冷ガス１７は、深冷ガス熱交換器９で熱交換した後、一部はガス圧縮機４の前段にリサイクルされ、他は流動層型熱交換器３に流入する燃焼排ガスの予冷と、さらに除湿の冷熱源として利用された後大気に放出された。

【００５３】（実施例２）図１に示す装置において、ＬＮＧ貯槽１には、ＬＮＧが常圧、－１６１℃で貯蔵されており、ＬＮＧの上部にはＢＯＧが常圧、－１６０℃で留まっている。ＬＮＧの払い出し量は昼間需要時に１００ｔ／ｈｒで、ポンプにより３０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇに加圧されて払い出され、夜間非需要時の払い出し量は０ｔ／ｈｒである。ＢＯＧの発生量は平均７ｔ／ｈｒである。

【００５４】実施例１で製造された液化窒素を使用して、夜間のＮＧ非需要時にＢＯＧをＬＮＧに再液化した。ＮＧ非需要時に、平均７ｔ／ｈｒで発生するＢＯＧ１５はＢＯＧ圧縮機８により１１ｋｇ／ｃｍ^2 に圧縮され、ＢＯＧ液化用熱交換器７で液化窒素１５ｔ／ｈｒと熱交換して、ほぼ全量が再液化され、ＬＮＧ貯槽１に貯蔵された。なお、実施例１および２で用いたＬＮＧの組成、沸点及び露点は表１のとおりである。

【００５５】

【表１】

表　１　ＬＮＧの組成

組成	CH_4	８９．７１	ｖｏｌ％
	N_2	０．１９３	ｖｏｌ％
	C_2H_6	６．８１	ｖｏｌ％
	C_3H_8	２．５１	ｖｏｌ％
	$i-C_4H_{10}$	０．３８９	ｖｏｌ％
	$n-C_4H_{10}$	０．３８８	ｖｏｌ％
	$i-C_5H_{12}$	０．００	ｖｏｌ％
沸点	at 40kg/cm^{2}G	－８１．３	℃
露点	at 30kg/cm^{2}G	－３５．６	℃
	at 40kg/cm^{2}G	－３３．０	℃

【００５６】また、圧力３０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇと４０ｋｇ／ｃｍ^2 ＧにおけるＬＮＧの蒸発曲線（又は凝縮曲線）及び圧力２０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇと３０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇにおける窒素の蒸発曲線（又は凝縮曲線）を図２に示した。図２より、ＬＮＧの温度の方が加圧下の窒素ガスの液化温度よりも低温側にあるので、明らかにＬＮＧ（又はＮＧ）および窒素（又は液化窒素）間の熱交換により、ＬＮＧの冷熱で窒素ガス（燃焼排ガスの主成分）が液化しうる操作条件が存在すること、逆に、液化窒素の冷熱でＢＯＧを液化しうる操作条件が存在することがわかる。

【００５７】

【発明の効果】本発明により、ＬＮＧの払い出しＬＮＧの冷熱を利用して、ＬＮＧ又はＬＰＧ燃焼排ガス等からドライアイス及び液化窒素を製造することができた。また、ＬＮＧの払い出し量は昼間需要時と、夜間非需要時とで大きな差があったが、上記液化窒素を利用して、夜間ＬＮＧの非需要時に発生するＢＯＧをほぼ全量再液化してＬＮＧ貯槽に戻すことができた。

【図面の簡単な説明】

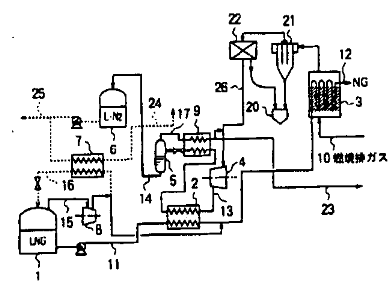
【図１】本発明の１実施態様を示すプロセスフローシート。

【図２】ＬＮＧおよび窒素の温度対エンタルピー曲線を示す図。

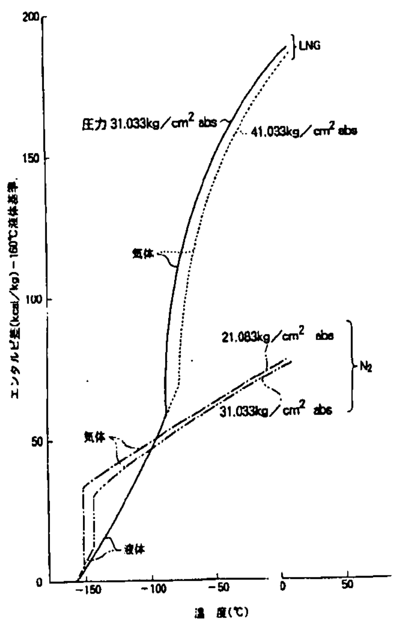
【符号の説明】

１．ＬＮＧ貯槽　２．圧縮ガス冷却用熱交換器
３．流動層型熱交換器
４．ガス圧縮機　５．断熱膨張装置　６．液化窒素貯槽
７．ＢＯＧ液化用熱交換器　８．ＢＯＧ圧縮機
９．深冷ガス熱交換器
１０．除湿後燃焼排ガス１１．払い出しＬＮＧ　１２．ＮＧ
１３．圧縮ガス　１４．液化窒素　１５．ＢＯＧ　１６．再液化ＢＯＧ
１７．深冷ガス　２０．ドライアイス貯槽　２１．サイクロン
２２．フィルタ　２３．排窒素ガス（未凝縮分）
２４．排窒素ガス（ＢＯＧ冷却後）　２５．余剰液化窒素（多目的利用分）
２６．水分と炭酸ガスを除去後の残排ガス

【図１】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者　古市　裕之
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号　三菱重工業株式会社内

(72)発明者　小川　聡嗣
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号　三菱重工業株式会社内